



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
02.06.2004 Bulletin 2004/23

(51) Int Cl.⁷: **A61K 7/02**

(21) Numéro de dépôt: **03292109.0**

(22) Date de dépôt: **27.08.2003**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK

(30) Priorité: **06.09.2002 FR 0211096**
06.09.2002 FR 0211104
06.09.2002 FR 0211097
30.09.2002 FR 0212097
30.09.2002 FR 0212098

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **De La Poterie, Valérie**
77820 Le Chaletel en Brie (FR)
• **Daubige, Thérèse**
77480 Mousseaux les Bray (FR)
• **Styczen, Patrice**
91190 Gif-sur-Yvette (FR)

(74) Mandataire: **Kromer, Christophe**
L'OREAL - D.I.P.I.
25-29 Quai Aulagnier
92600 Asnières (FR)

(54) **Composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant une cire collante**

(57) L'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

La cire est en particulier un (hydroxystéaroyloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀.

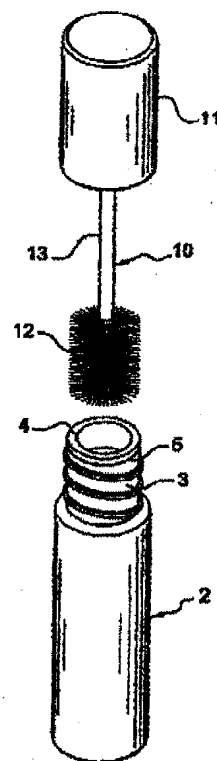


FIG. 1

Description

[0001] La présente invention a pour objet une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques comprenant une cire collante. L'invention concerne aussi un procédé cosmétique de maquillage ou de traitement des fibres

kératiniques telles que les cils, les sourcils, les cheveux.
L'invention a également pour objet une composition de soin ou de maquillage des yeux tel qu'un eye liner ou un fard à paupières.

[0002] La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage, encore appelée mascara, une base de maquillage des fibres kératiniques ou base-coat, une composition à appliquer sur un maquillage, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des fibres kératiniques dite encore basecoat. Plus spécialement, la composition selon l'invention est un mascara.

[0003] Par mascara, on entend une composition destinée à être appliquée sur les cils : il peut s'agir d'une composition de maquillage des cils, une base de maquillage des cils, une composition à appliquer sur un mascara, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement cosmétique des cils. Le mascara est plus particulièrement destiné aux cils d'êtres humains, mais également aux faux-cils.

[0004] Les mascaras sont couramment préparés selon deux types de formulation : les mascaras aqueux, dits mascaras crèmes, sous forme d'émulsion de cires dans l'eau ; les mascaras anhydres ou à faible teneur en eau, dits mascaras water-proofs, sous forme de dispersions de cires dans des solvants organiques.

Il est connu d'employer diverses cires pour la formulation des mascaras comme celles décrites dans le document WO-A-91/12793, par exemple la cire d'abeille, la cire de candellila, la cire de carnauba, ou bien encore la cire de polyéthylène.

[0005] Toutefois, lorsque les mascaras contiennent certaines cires comme la cire de carnauba, la cire de son de riz ou la cire de polyéthylène, le maquillage des cils obtenu présente un aspect granuleux conférant ainsi un maquillage non lisse et non homogène, défauts qui rendent le maquillage inesthétique.

[0006] Par ailleurs, pour obtenir un mascara présentant de bonnes propriétés chargeantes, c'est-à-dire obtenir un maquillage épais des cils, il est possible d'incorporer dans le mascara une ou plusieurs cires en une teneur totale supérieure à 25 % en poids du poids total du mascara. Or en utilisant les cires classiques comme la cire d'abeille, la cire de candellila, ou la cire de carnauba dans ces teneurs élevées, la composition de mascara devient très consistante, voire trop compacte, et ne peut pas être appliquée facilement sur les cils avec les applicateurs de brosse à mascara couramment utilisés. Le mascara trop épais est déposé sur les cils sous forme de paquets et le maquillage ainsi obtenu ne présente pas l'aspect lisse recherché ; le maquillage n'est pas homogène et a un aspect inesthétique.

En outre, certaines cires comme la cire d'orange, la cire de lanoline, employées à des teneurs supérieures à 25 % en poids conduisent à des compositions qui ne sont pas suffisamment stables, notamment après un stockage de deux semaines à température ambiante (25 °C) : la composition prend en masse (augmentation importante de la viscosité) ou présente un déphasage qui s'observe visuellement à l'œil nu. La composition est alors inappropriée pour être appliquée sur les cils.

Le but de la présente invention est de proposer une composition de revêtement des fibres kératiniques permettant d'obtenir un maquillage des fibres kératiniques homogène et lisse.

Un autre but de la présente invention est de disposer d'une composition de revêtement des fibres kératiniques, en particulier des cils qui s'applique facilement sur les cils et permettant un maquillage rapide desdites matières kératiniques, pouvant comprendre un taux élevé de cire et présentant de bonnes propriétés chargeantes des cils.

Un autre but de l'invention est d'obtenir une composition de revêtement des fibres kératiniques qui soit stable, notamment après un stockage de 24 heures à 25 °C.

[0007] Les inventeurs ont découverts qu'une telle composition pouvait être obtenue en utilisant une cire particulière présentant des propriétés collantes (collant élevé). Cette cire permet d'obtenir une composition de revêtement des fibres kératiniques, en particulier un mascara qui s'applique facilement sur les cils, ayant une bonne accroche sur les cils et qui permet une application rapide du maquillage et conduit à la formation d'un maquillage lisse et homogène, ne présentant pas d'aspect granuleux.

De plus, la cire collante peut être incorporée dans la composition en une teneur pouvant aller jusqu'à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, sans obtenir une prise en masse de la composition : la composition est stable (notamment stabilité après 24 heures à 25 °C), reste d'une consistance crémeuse et s'applique facilement sur les cils.

Par ailleurs, le mascara permet d'obtenir une bonne séparation des cils : ces derniers ne sont pas collés entre eux.

[0008] De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une première cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

[0009] L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques, en particulier des cils, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle

que définie précédemment.

[0010] L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un maquillage des fibres kératiniques, en particulier des cils, homogène et/ou lisse et/ou épais et/ou une bonne séparation des fibres kératiniques maquillées.

[0011] L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa, dans une composition de mascara, pour obtenir un maquillage des cils rapide et/ou homogène et/ou lisse et/ou épais et/ou obtenir un mascara stable et/ou une bonne séparation des cils maquillés.

[0012] Dans le cas des fards à paupières ou des eye liners, on cherche à obtenir, outre la stabilité, une composition brillante, qui s'applique facilement sur la peau, qui forme un film lisse et homogène, qui ne se rétracte pas lors de l'application et adhère sur la peau dès son application. Une telle composition peut être obtenue en utilisant la cire collante mentionnée plus haut.

[0013] C'est pourquoi, un autre objet de la présente invention est une composition de soin ou de maquillage des yeux tel qu'un eye liner ou un fard à paupières comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une première cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

[0014] L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des yeux comprenant l'application sur le contour de l'oeil, le bord inférieur ou supérieur de l'oeil ou la paupière, d'une composition telle que définie précédemment.

[0015] On entend par « milieu cosmétiquement acceptable » un milieu cosmétique compatible avec les cils ou la peau.

[0016] La première cire, appelée aussi cire collante, présente dans la composition selon l'invention a un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s, notamment allant de 0,7 N.s à 30 N.s, de préférence supérieur ou égal à 1 N.s, notamment allant de 1 N.s à 20 N.s, et préférentiellement supérieur ou égal à 2 N.s, notamment allant de 2 N.s à 10 N.s, notamment, encore mieux allant de 2 N.s à 5 N.s.

[0017] La cire collante a une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa, en particulier allant de 0,01 à 3,5 MPa, de préférence allant de 0,05 MPa à 3 MPa, et plus préférentiellement allant de 0,1 MPa à 2,5 MPa.

[0018] Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10⁵ Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 200 °C, notamment jusqu'à 120 °C.

En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

[0019] Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

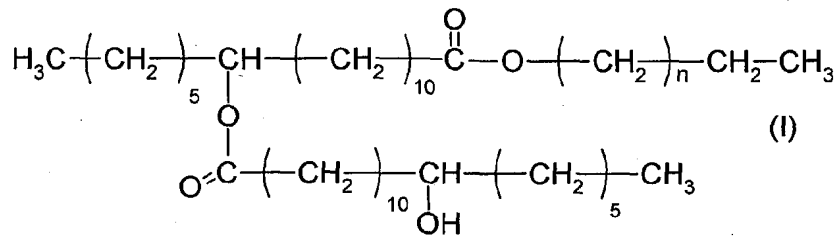
[0020] Le collant de la première cire est mesuré à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un mobile en polymère acrylique en forme de cône formant un angle de 45°, en mesurant l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) (F) en fonction du temps, pendant l'opération suivante :

Le mobile est déplacé à la vitesse de 0,5 mm /s puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 2 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 2 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,5 mm/s. Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. Le collant correspond à l'intégrale de la courbe de la force en fonction du temps pour la partie de la courbe correspondant aux valeurs négatives de la force (force d'étirement). La valeur du collant est exprimée en N.s.

[0021] Pour effectuer la mesure du collant de la cire, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 10 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 25 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure du collant.

[0022] La dureté de la première cire est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression maximale mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

[0023] Comme cire collante, on peut utiliser un (hydroxystéaroyloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀ (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange, en particulier un 12-(12'-hydroxystéaroyloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, de formule (I) :



dans laquelle n est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (I).

[0024] Aussi, l'invention a également pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques, en particulier un mascara comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un (hydroxystéaroyloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, en particulier un 12-(12'-hydroxystéaroyloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, notamment de formule (I) comme décrit précédemment.

[0025] Une telle cire collante est notamment vendue sous les dénominations « KESTER WAX K 82 P » et « KESTER WAX K 80 P » par la société KOSTER KEUNEN.

[0026] La première cire peut se présenter sous la forme d'une microdispersion aqueuse de particules de cire. On entend par microdispersion aqueuse de cire, une dispersion aqueuse de particules de cire, dans laquelle la taille desdites particules de cire est inférieure ou égale à environ 1 µm.

[0027] Les microdispersions de cire sont des dispersions stables de particules colloïdales de cire, et sont notamment décrites dans "Microemulsions Theory and Practice", L.M. Prince Ed., Academic Press (1977) pages 21-32.

En particulier, ces microdispersions de cire peuvent être obtenues par fusion de la cire en présence d'un tensioactif, et éventuellement d'une partie de l'eau, puis addition progressive d'eau chaude avec agitation. On observe la formation intermédiaire d'une émulsion du type eau-dans-huile, suivie d'une inversion de phase avec obtention finale d'une microémulsion du type huile-dans-eau. Au refroidissement, on obtient une microdispersion stable de particules colloïdales solides de cire.

[0028] Les microdispersion de cire peuvent également être obtenues par agitation du mélange de cire, de tensioactif et d'eau à l'aide de moyen d'agitation tels que les ultrasons, l'homogénéisateur haute pression, les turbines.

[0029] Les particules de la microdispersion de cire ont de préférence des dimensions moyennes inférieures à 1 µm (notamment allant de 0,02 µm à 0,99 µm), de préférence inférieures à 0,5 µm (notamment allant de 0,06 µm à 0,5 µm). Ces particules sont constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires. Elles peuvent toutefois comprendre en proportion minoritaire des additifs gras huileux et/ou pâteux, un tensioactif et/ou un additif/actif liposoluble usuel.

[0030] La cire collante peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,5 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en particulier en une teneur supérieure ou égale à 0,5 % et inférieure à 25 % en poids, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et plus préférentiellement allant de 10 % à 40 % en poids.

[0031] En particulier la cire collante peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur supérieure à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition, par exemple allant de 25 à 60 % en poids, de préférence supérieure à 27 % en poids, par exemple de 27 à 50 % en poids, mieux supérieure à 28 % en poids, par exemple allant de 28 à 45 % en poids et plus préférentiellement supérieure à 30 % en poids, par exemple de 30 à 40 % en poids.

Deuxième cire

[0032] Avantagusement, la composition selon l'invention comprend une deuxième cire, appelée aussi cire dure, qui a une dureté supérieure ou égale à 6 MPa, notamment allant de 6 MPa à 30 MPa, et de préférence supérieure ou égale à 7 MPa, notamment allant de 7 MPa à 25 MPa et, mieux supérieure ou égale à 8 MPa, notamment de 8 à 25 MPa, encore mieux supérieure ou égale à 9 MPa, par exemple de 9 à 20 MPa et plus préférentiellement supérieure ou égale à 10 MPa, notamment de 10 à 20 MPa.

[0033] La dureté de la cire dure est mesurée selon le même protocole décrit précédemment pour la première cire.

[0034] Comme cire dure, on peut utiliser la cire de Carnauba, de Candellila, les cires de polyéthylène, l'huile de jojoba hydrogénée, la cire de sumac, la cérésine, le stéarate d'octacosanyle, le stéarate de tétracontanyle, la cire de Shellac, le fumarate de béhényle, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination « HEST

2T-4S » par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE, les ozokerites comme celle vendue sous la dénomination « OZOKERITE WAX SP 1020 P » par la société STRAHL & PITSCH la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination PHYTOWAX Olive 18 L 57 par la Société SOPHIM.

[0035] La deuxième cire peut se présenter sous forme de microdispersion aqueuse de cire comme décrit précédemment pour la première cire.

[0036] La deuxième cire dure peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 2 % à 10 % en poids.

[0037] Pour certaines applications cosmétiques, il serait avantageux de pouvoir modérer le collant naturel de la première cire, notamment lorsqu'elle est présente en quantité importante (typiquement supérieure à 10%, mieux 20% et mieux 25%) tout en conservant les propriétés avantageuses de dépôt lisse et homogène. Ainsi, dans le cas particulier des formules de type mascara, certaines utilisatrices cherchent à obtenir une parfaite individualisation des cils qui n'est pas toujours optimale en présence d'une cire collante.

D'une manière inattendue, les inventeurs ont constaté qu'il était possible de satisfaire à cette exigence supplémentaire sous réserve d'associer à ladite cire collante au moins un composé choisi parmi un ester de dextrine et d'acide(s) gras et/ou une charge possédant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 100 m²/g.

[0038] Avantageusement, la composition selon l'invention comprend au moins un composé choisi parmi un ester de dextrine et d'acide(s) gras et/ou une charge possédant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 100 m²/g.

Charge à surface spécifique

[0039] La charge peut posséder une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m²/g, notamment variant de 100 à 5000 m²/g, en particulier de 150 à 1000 m²/g, voire de 200 à 800 m²/g.

[0040] Par « charge », on désigne des particules de toutes formes, insolubles dans le milieu de la composition, quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée.

Par « charge à surface spécifique », on entend une charge possédant une surface spécifique mesurée selon la méthode BET supérieure ou égale à 100 m²/g.

[0041] La « surface spécifique BET » est déterminée selon la méthode BET (BRUNAUER - EMMET - TELLER) décrite dans « The journal of the American Chemical Society », vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D). La surface spécifique BET correspond à la surface spécifique totale (donc micropores compris) de la charge.

[0042] La quantité en charge dans la composition selon l'invention est généralement ajustée de manière à contrôler le collant de la cire associée, à la valeur souhaitée. Ainsi, les charges conformes à l'invention sont particulièrement avantageuses pour la préparation de compositions cosmétiques comprenant au moins 10 %, notamment 20 %, en particulier au moins 25 %, et mieux 27 % en poids d'au moins une cire collante.

[0043] A titre illustratif, cette charge peut être présente dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0,1 à 25 %, notamment de 0,5 à 20 % et en particulier de 1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0044] Avantageusement, la première cire (cire collante) et la charge à surface spécifique sont présentes en une teneur telle que le rapport pondéral de la première cire par rapport à la charge à surface spécifique varie de 350 à 0,1, notamment de 100 à 0,5, en particulier de 50 à 0,8 et mieux de 30 à 1.

[0045] Les particules composant la charge à surface spécifique peuvent avoir une taille moyenne variant de 0,01 à 100 µm, notamment de 0,1 à 50 µm, et mieux de 1 à 20 µm. Par « taille moyenne », on désigne la dimension donnée par la distribution granulométrique statistique à la moitié de la population, dites D50.

[0046] La charge à surface spécifique conforme à l'invention peut être notamment choisie parmi les charges organiques, minérales et/ou leurs mélanges.

La charge organique peut être choisie parmi les cires polyoléfiniques comme les cires de polyéthylène et notamment celles commercialisées sous la dénomination « Performalen 2000® » par la société New Phase Technology ou parmi les charges polymériques telles que le polyméthylmethacrylate (PMMA) comme le Jurymer MB1® vendu par Nihon Junyaku ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE). A titre représentatif et non limitatif des charges minérales, on peut notamment citer les silices, les silicates, les alumines, les aluminosilicates, notamment celles commercialisées sous la dénomination « Sunsil 130® » par la Société Sunjin Chemical ou « Silicabeads SB150® » par la Société Miyoshi.

[0047] Les particules composant la charge à surface spécifique peuvent présenter des formes variées. Ces particules peuvent être notamment globulaires, lamellaires, en particulier sphériques, creuses ou pleines. Les charges creuses s'avèrent particulièrement avantageuses.

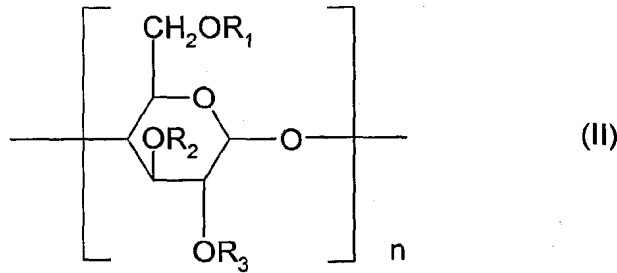
Ainsi, dans le cas particulier d'une charge minérale, conviennent tout particulièrement les microsphères de silice creuse, et en particulier telles que le « Sunsphère H-51 » d'Asahi Glass de surface spécifique égale à 770 m²/g, et le

« Sunsil 130 » de Sunjin Chemical de surface spécifique 200-260 m²/g.

[0048] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins une première cire (cire collante) et au moins une charge possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m²/g, telle que de la silice creuse et sphérique, des microsphères de silice creuse, et/ou de la cire de polyéthylène.

Ester de dextrine et d'acide(s) gras

[0049] L'ester de dextrine et d'acide(s) gras qui peut être associé à la cire collante dans la composition selon l'invention est plus particulièrement, un mono-ou poly-ester de dextrine et d'au moins un acide gras et notamment répondant à la formule (II) :



dans laquelle :

- n est un entier allant de 3 à 200, notamment allant de 20 à 150, et en particulier allant de 25 à 50,
- les radicaux R₁, R₂ et R₃, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupement acyle (R-CO-) dans lequel le radical R est un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, possédant de 6 à 50 en particulier de 7 à 21, notamment de 11 à 19, plus particulièrement de 13 à 17, voire 15, atomes de carbone, sous réserve qu'au moins un desdits radicaux R₁, R₂ ou R₃ est différent de l'hydrogène.

En particulier, R₁, R₂ et R₃ peuvent représenter l'hydrogène ou un groupement acyle (R-CO-) dans lequel R est un radical hydrocarboné tel que défini précédemment, sous réserve qu'au moins deux desdits radicaux R₁, R₂ ou R₃ sont identiques et différents de l'hydrogène.

L'ensemble des radicaux R₁, R₂ et R₃ peuvent figurer un groupement acyle (R-CO) identique ou différent et notamment identique.

En particulier, n varie avantageusement de 25 à 50, notamment est égal à 38 dans la formule générale (II) de l'ester selon l'invention.

Notamment lorsque les radicaux R₁, R₂ et/ou R₃, identiques ou différents figurent un groupement acyle (R-CO), ceux-ci peuvent être choisis parmi les radicaux caprylyle, caproyle, lauroyle, myristyle, palmityle, stéaryle, eicosanyle, docosanyle, isovaléryle, éthyl-2 butyryle, éthylméthylacétyle, isoheptanyle, éthyl-2 hexanyle, isononanyl, isodécanyl, isotridécanyl, isomyristyle, isopalmityle, isostéaryle, isohexanyle, décényle, dodécényle, tétradécényle, myristyle, hexadécényle, palmitoléyle, oléyle, élaïdyle, eicosényle, sorbyle, linoléyle, linolényle, punicyl, arachidonyle, stéarolyne, et leurs mélanges.

[0050] De préférence, on utilise à titre d'ester de dextrine et d'acide(s) gras au moins un palmitate de dextrine. Celui-ci peut être utilisé seul ou en mélange avec d'autres esters.

[0051] Avantageusement, l'ester de dextrine et d'acide gras a un degré de substitution inférieur ou égal à 2,5 sur la base d'une unité glucose, notamment variant de 1,5 à 2,5, de préférence de 2 à 2,5. Le poids moléculaire moyen en poids de l'ester de dextrine peut être en particulier de 10 000 à 150 000, notamment de 12 000 à 100 000 et voire de 15 000 à 80 000.

[0052] Des esters de dextrine, en particulier des palmitates de dextrine, sont disponibles commercialement sous la dénomination RHEOPEARL TL ou RHEOPEARL KL de la société Chiba Flour.

[0053] L'ester de dextrine peut être présent dans la composition selon l'invention à une quantité allant de 0,1 à 20 %, en particulier de 0,5 à 15 % en poids, et notamment de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0054] Avantageusement, la première cire (cire collante) et l'ester de dextrine sont présents en une teneur telle que le rapport pondéral de la première cire par rapport à l'ester de dextrine varie de 350 à 0,1, en particulier de 100 à 0,5, notamment de 50 à 1, voire de 15 à 2.

Milieu cosmétiquement acceptable

[0055] Le milieu cosmétiquement acceptable de la composition peut comprendre un solvant volatil, notamment choisi parmi l'eau, les solvants organiques volatils et les huiles volatiles définis ci-après, et leurs mélanges.

[0056] La composition selon l'invention peut comprendre un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, qui peut former la phase continue de la composition.

[0057] La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 80 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 60 % en poids.

[0058] La composition selon l'invention peut comprendre une huile ou solvant organique qui peut notamment former une phase grasse, et en particulier une phase grasse continue. La composition peut être une composition anhydre.

[0059] Par "huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la fibre kératinique en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10⁻³ à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg). Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10⁻³ mm de Hg (0,13Pa).

Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, ou leurs mélanges.

[0060] On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes en C₈-C₁₆ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Pemetyls, les esters ramifiés en C₈-C₁₆ le néopentanoate d'isohexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

[0061] Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 6 centistokes (6 10⁻⁶ m²/s), et ayant notamment de 2 à 10 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 22 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

[0062] L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 65 % en poids.

[0063] La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées non volatiles.

[0064] Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges;
- les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_5 + R_6$ soit ≥ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de céstéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de diisostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyl-octanol, le 2-undécylpentadécanol ;
- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ;

et leurs mélanges.

[0065] Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthylidiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ;

[0066] Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 30 % (notamment de 0,1 à 30 %) en poids, de préférence de 0 % à 20 % en poids (notamment 0,1 à 20 %), par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0 % à 10 % en poids (notamment 0,1 % à 10 %).

[0067] La composition selon l'invention peut comprendre en outre une cire additionnelle, différente de la première cire (cire collante) et de la deuxième cire (cire dure) décrites précédemment.

[0068] La cire additionnelle peut être choisie par exemple parmi la cire d'abeille, les cires de paraffine, l'huile de ricin hydrogénée, les cires de silicone.

[0069] La cire additionnelle peut être également être présente sous forme de microdispersion de cire telle que décrite plus haut pour la première cire et la deuxième cire.

[0070] La cire additionnelle peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

[0071] La teneur totale en cires (première cire et/ou seconde cire et/ou cire additionnelle) de la composition selon l'invention peut aller de 0,7 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 5 à 65% en poids, mieux de 10 à 60% en poids, et encore mieux de 15 à 50% en poids.

[0072] La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

[0073] De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés ; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

[0074] Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges.

[0075] On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl diméthicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de

DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

[0076] Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 45 % en poids, et mieux allant de 2 % à 30 % en poids, dans la composition.

[0077] La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTTMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

[0078] Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarique ou cétyl-stéarique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C₁-C₆ alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C₁₆-C₃₀ neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

[0079] On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

[0080] La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère filmogène.

[0081] Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

[0082] Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques comme les cils.

[0083] Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

[0084] Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

[0085] Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

[0086] Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

[0087] Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C₁-C₃₀, de préférence en C₁-C₂₀, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C₆-C₁₀, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C₂-C₆.

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

[0088] Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

[0089] Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

[0090] Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces mo-

nomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l' α -méthyl styrène.

[0091] Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

[0092] Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

[0093] Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phthalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phthalique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique.

[0094] Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

[0095] Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

[0096] Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement $-SO_3M$, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique, comme par exemple un ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement $-SO_3M$.

[0097] Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$ tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphenyl, oxydiphényl, sulfonyldiphényl, méthylènediphényl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$: l'acide sulfoisophthalique, l'acide sulfotéréphthalique, l'acide sulfophthalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

[0098] On préfère utiliser des copolymères à base d'isophthalate/sulfoisophthalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophthalique, acide sulfoisophthalique.

[0099] Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

[0100] Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et peut être présent dans une phase aqueuse de la composition ; le polymère est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la composition. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer :

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinyle et de l'anhydride maléique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinyle ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
 - les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - les alginates et les carraghénanes ;

- les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
- la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
- l'acide désoxyribonucléique ;
- les mucopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

5

[0101] Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère solubilisé dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble). Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10⁵ Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi

10

huiles, généralement compatibles entre eux.
De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

[0102] A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

15

20

[0103] Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

[0104] Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

25

30

[0105] Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les copolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de la copolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

[0106] De tels copolymères liposolubles peuvent être choisis parmi les copolymères de polystéarate de vinyle, polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, poly(méth)acrylate de stéaryle, polylaurate de vinyle, poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

40

[0107] Les copolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

45

[0108] Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C₂-C₂₀, comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C₁ à C₈ comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C₂ à C₄₀ et mieux en C₃ à C₂₀. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinylique, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

50

[0109] Le polymère filmogène peut être également présent dans la composition sous la forme de particules en dispersion dans une phase aqueuse ou dans une phase solvant non aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

55

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations « Neocryl XK-90® », « Neocryl A-1070® », « Neocryl A-1090® », « Neocryl BT-62® », « Neocryl A-1079® » et « Neocryl A-523® » par la société AVECIA-NEORESINS, « Dow Latex 432® » par la société DOW CHEMICAL, « Daitosol 5000 AD® » par la société DAITO KASEY KOGYO; ou encore les dispersions aqueuses de poly-

uréthane vendues sous les dénominations « Neorez R-981® » et « Neorez R-974® » par la société AVECIA-NEORESINS, les « Avalure UR-405® », « Avalure UR-410® », « Avalure UR-425® », « Avalure UR-450® », « Sancure 875® », « Sancure 861® », « Sancure 878® » et « Sancure 2060® » par la société GOODRICH, « Impranil 85® » par la société BAYER, « Aquamere H-1511® » par la société HYDROMER ; les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque « Eastman AQ® » par la société EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, les dispersions vinyliques comme le « Mexomère PAM » et aussi les dispersions acryliques dans l'isododécane comme le « Mexomère PAP » par la société CHIMEX.

[0110] La composition selon l'invention peut comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

Additifs

[0111] La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0112] Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

[0113] Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

[0114] Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

[0115] Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène, le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

[0116] La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges autres que la charge à surface spécifique décrite plus haut, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les vitamines, et leurs mélanges.

[0117] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition ne contient pas de filtre UV (filtre organique ou filtre minéral ; filtre absorbant ou réfléchissant le rayonnement ultra-violet).

[0118] De préférence, la composition selon l'invention est un mascara.

[0119] Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0120] La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

[0121] La composition selon l'invention peut être conditionnée dans un produit d'application comprenant un réservoir et un moyen amovible pour fermer, de préférence de manière étanche, ledit réservoir.

Ledit ensemble d'application peut comprendre en outre un organe d'application de la composition de maquillage sur les fibres kératiniques, et notamment les cils, ledit organe d'application permettant le prélèvement de la composition et la restitution de la composition prélevée sur les cils. Cet organe d'application est de préférence solidaire des moyens de fermeture étanche de l'ensemble.

L'ensemble d'application peut également comprendre un organe d'essorage (ou essoreur) dudit organe d'application, l'organe d'essorage pouvant être solidaire du réservoir.

[0122] L'organe d'application peut être de préférence une brosse à mascara bien connue de l'homme du métier. Une telle brosse comprend notamment des poils disposés radialement autour d'une âme torsadée, en particulier une âme métallique. La brosse peut être de forme variée et comporter des découpes. Des brosses à mascara sont par exemple décrites dans les documents FR-A-2607373, EP-A-611170, EP-A-811336, EP-A-811337, EP-A-842620.

[0123] La figure 1 à laquelle il est maintenant fait référence représente un mode de réalisation préférentiel d'un ensemble de conditionnement et d'application 1 contenant une composition de revêtement des fibres kératiniques selon l'invention.

[0124] L'ensemble de conditionnement et d'application 1 comprend un récipient 2 surmonté d'un col fileté 3 dont un

EP 1 424 058 A1

bord libre délimite une ouverture 4. Dans l'ouverture 4, est monté un organe d'essorage 5. L'ensemble 1 comprend également un dispositif d'application 10 comprenant un bouchon 11 solidaire d'une tige 13 dont une extrémité comporte un applicateur 12, configuré généralement sous forme d'un arrangement de fibres maintenues entre les deux branches d'un fil de fer torsadé. Une surface intérieure du bouchon 11 est filetée de manière à coopérer avec le filetage du col 3. Ainsi, lorsque l'applicateur 12 et la tige 13 sont disposés à l'intérieur du récipient 2, le filetage du bouchon 11 vient en engagement avec le filetage du col 3 de manière à ce que le bouchon obture de manière étanche l'ouverture 4 du récipient.

[0125] Alternativement, l'applicateur peut être constitué d'un peigne comprenant généralement une pluralité de dents obtenues de moulage avec un support en matériau thermoplastique. L'applicateur peut encore être constitué d'un peigne combiné avec une brosse.

[0126] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Exemples 1 à 6 :

[0127] On a préparé un mascara anhydre selon l'invention (exemple 1) et 5 mascaras ne faisant pas partie de l'invention (exemples 2 à 6) ayant la composition suivante, en utilisant 6 cires différentes :

- Cire 27 g
- Bentonite 5,3 g
- Carbonate de propylène 1,7 g
- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ de CHIMEX) 2,2 g
- Polyaurate de vinyle (Mexomère PP de CHIMEX) 0,7 g
- Silice 0,8 g
- Pigments 3,6 g
- Conservateurs qs
- Isododécane qsp 100 g

[0128] Pour chaque composition, on a mesuré la viscosité et l'indice de consistance, et on a évalué la stabilité à 25 °C.

[0129] La mesure de la viscosité est effectuée à 25 °C avec un viscosimètre RHEOMAT RM 180 équipé d'un mobile n° 4, la mesure étant effectuée après 10 minutes de rotation du mobile (temps au bout duquel on observe une stabilisation de la viscosité et de la vitesse de rotation du mobile), à un cisaillement de 200 s⁻¹.

[0130] La mesure de l'indice de consistance est effectuée avec un texturomètre TA-TX2i par la Société RHEO, équipé d'une sonde cylindrique en inox de 12 mm de diamètre.

[0131] On remplit un récipient cylindrique (diamètre de 35 mm et profondeur de 15 mm) avec la composition de mascara à tester puis on arase la surface du produit contenu dans le récipient pour obtenir une surface bien plane du produit. La sonde cylindrique du texturomètre est déplacée à la vitesse de 10 mm.s⁻¹ puis pénètre dans le mascara contenu dans le récipient cylindrique jusqu'à une profondeur de 0,2 mm. On mesure alors la force exercée par le mascara sur la sonde, cette force correspondant à l'indice de consistance du mascara, exprimée en Pa.

[0132] La stabilité est évaluée par observation visuelle de la composition après deux semaines de stockage à 25 °C.

[0133] La mesure du collant et de la dureté de la cire est effectuée selon la méthode de mesure décrite précédemment dans la description.

[0134] On a obtenu les résultats suivants :

| Exemple | Cire | Collant (N. s) | Dureté (MPa) | Viscosité (Pa. s) | Consistance (Pa) | Stabilité |
|---------|------------------------------|----------------|--------------|-------------------|------------------|--------------|
| 1 | Koster K 82 P | 3,38 | 0,96 | 3,6 | 560 | oui |
| 2 | Abeille | 2,02 | 3,68 | 5,9 | 1842 | oui |
| 3 | Huile jojoba hydrogénée | 0,18 | 8,62 | 12,8 | 1991 | oui |
| 4 | Huile ricin hydrogénée | 0,08 | 2,77 | Trop épais | 22942 | - |
| 5 | Cire d'orange ⁽¹⁾ | 0,09 | 0,09 | < 1 | Trop fluide | Non 2 phases |

(1) vendue par la société Koster Keunen

EP 1 424 058 A1

(suite)

| Exemple | Cire | Collant (N. s) | Dureté (MPa) | Viscosité (Pa. s) | Consistance (Pa) | Stabilité |
|---------|--|----------------|--------------|-------------------|------------------|--------------|
| 6 | Cire de lanoline oxy-propylénée (50P) ⁽²⁾ | 0,14 | 0,06 | < 1 | Trop fluide | Non 2 phases |

(2) EMERY 1695 de la société COGNIS

[0135] On constate que la composition 1 selon l'invention est stable et présente la plus faible viscosité et la plus faible consistance. Les compositions 2 et 3 bien que stables ont une viscosité et une consistance plus élevée que celles de la composition 1. La composition 4 est trop épaisse et n'est donc pas adaptée pour être appliquée sur les cils à l'aide d'une brosse à mascara.

Les compositions 5 et 6 ne sont pas stables : elles présentent 2 phases au bout de deux semaines de stockage à 25 °C.

Exemple 7 :

[0136] On a préparé un mascara émulsion cire-dans-eau ayant la composition suivante :

- Cire collante (Kester Wax K 82 P de la société Koster Keunen) 30 g
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 0,5 g
- Triéthanolamine 2,4 g
- Acide stéarique 5,8 g
- Polymères non-ioniques hydrosolubles 4,3 g
- Polyméthacrylate de sodium (Darvan 7 de la société VANDERBILT) 0,25 g MA
- Hydroxyéthylcellulose réticulée par l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine (JR 400 de la société UNION CARBIDE) 0,1 g
- Pigments 5,4 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

[0137] Ce mascara est stable après 24 heures à température ambiante. Il s'applique facilement et adhère bien sur les cils. Le mascara forme un maquillage lisse et homogène, et épaissit les cils.

Exemple 8 :

[0138] On a préparé un mascara anhydre ayant la composition suivante :

- Cire collante (Kester Wax K 82 P de la société Koster Keunen) 30 g
- Bentonite 5,3 g
- Carbonate de propylène 1,7 g
- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ de CHIMEX) 2,2 g
- Polylaurate de vinyle (Mexomère PP de CHIMEX) 0,7 g
- Stéarate de l'oligomère de l'acide 12-hydroxystéarique (SOLSPERSE 21000 de AVECIA) 0,1 g
- Silice 0,8 g
- Pigments 4,2 g
- Conservateurs qs
- Isododécane qsp 100 g

[0139] Ce mascara waterproof adhère bien sur les cils. Il confère aux cils un maquillage lisse et homogène, très séparent.

Exemple 9 :

[0140] On a préparé un mascara anhydre ayant la composition suivante :

EP 1 424 058 A1

- Cire collante (Kester Wax K 82 P de la société Koster Keunen) 35 g
- Bentonite 5,3 g
- Carbonate de propylène 1,7 g
- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ de CHIMEX) 2,2 g
- 5 - Polylaurate de vinyle (Mexomère PP de CHIMEX) 0,7 g
- Stéarate de l'oligomère de l'acide 12-hydroxystéarique (SOLSPERSE 21000 de AVECIA) 0,1 g
- Silice 0,8 g
- Pigments 4,2 g
- Conservateurs qs
- 10 - Isododécane qsp 100g

[0141] Ce mascara waterproof adhère bien sur les cils. Il confère aux cils un maquillage lisse et homogène et chargeant.

15 Exemple 10:

[0142] On a préparé un mascara émulsion cire-dans-eau ayant la composition suivante :

- Cire collante (Kester Wax K 82 P de la société Koster Keunen) 15 g
- 20 - Cire microcristalline 10 g
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 0,5 g
- Triéthanolamine 2,4 g
- Acide stéarique 5,8 g
- Polymères non-ioniques hydrosolubles 4,3 g
- 25 - Polyméthacrylate de sodium (Darvan 7 de la société VANDERBILT) 0,25 g MA
- Hydroxyéthylcellulose réticulée par l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine (JR 400 de la société UNION CARBIDE) 0,1 g
- Pigments 5,4 g
- Conservateurs qs
- 30 - Eau qsp 100 g

[0143] Ce mascara adhère bien sur les cils. Le maquillage est lisse et homogène.

Exemple 11 :

35 [0144] On a préparé un mascara émulsion cire-dans-eau ayant la composition suivante :

- Cire collante (Kester Wax K 82 P de la société Koster Keunen) 25 g
- Cire de Candellila 6 g
- 40 - Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 0,5 g
- Triéthanolamine 2,4 g
- Acide stéarique 5,8 g
- Polymères non-ioniques hydrosolubles 4,3 g
- Isononanoate d'isononyl 3 g
- 45 - Pigments 5,4 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

[0145] Ce mascara s'applique facilement sur les cils et le maquillage des cils est lisse et homogène.

50 Exemple 12 :

[0146] On a préparé un mascara émulsion cire-dans-eau ayant la composition suivante :

- 55 - Cire collante (Kester Wax K 82 P de la société Koster Keunen) 25 g
- Cire de carnauba 3 g
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 0,5 g
- Triéthanolamine 2,4 g

EP 1 424 058 A1

- Acide stéarique 5,8 g
- Polymères non-ioniques hydrosolubles 4,3 g
- Pigments 5,4 g
- Conservateurs qs
- 5 - Eau qsp 100 g

[0147] Ce mascara est stable après 24 heures à température ambiante. Il s'applique facilement et adhère bien sur les cils. Le mascara forme un maquillage lisse et homogène, et épaissit les cils.

10 **Exemple 13 :**

[0148] On a préparé un mascara anhydre ayant la composition suivante :

- Cire collante (Kester Wax K 82 P de la société Koster Keunen) 17,5 g
- 15 - cire microcristalline 17,5 g
- Bentonite 5,3 g
- Carbonate de propylène 1,7 g
- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ de CHIMEX) 2,2 g
- Polylaurate de vinyle (Mexomère PP de CHIMEX) 0,7 g
- 20 - Stéarate de l'oligomère de l'acide 12-hydroxystéarique (SOLSPERSE 21000 de AVECIA) 0,1g
- Talc 0,8 g
- Pigments 4,2 g
- Conservateurs qs
- isododécane qsp 100 g

[0149] Ce mascara waterproof adhère bien sur les cils. Il confère aux cils un maquillage lisse, homogène et char-geant.

Exemples 14 à 16

[0150] Les mascaras anhydres suivants ont été préparés :

| | | |
|----|---|-----------|
| | Cire collante (Kester Wax K 82 P® de la société Koster Keunen) | 27 g |
| | Bentonite | 2,66 g |
| 35 | Carbonate de propylène | 1,7 g |
| | Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ® de CHIMEX) | 2,2 g |
| | Polylaurate de vinyle (Mexomère PP® de CHIMEX) | 0,7 g |
| | Stéarate de l'oligomère de l'acide 12-hydroxystéarique (SOLSPERSE 21000® de AVECIA) | 0,1 g |
| 40 | charge à surface spécifique | 15 g |
| | Pigments | 4,2 g |
| | Conservateurs | qsp |
| | Isododécane | qsp 100 g |

[0151] A partir de cette formulation, ont été préparés trois mascaras différents conformes à l'invention en incorporant pour chacun d'entre eux une charge spécifique.

La nature des trois charges choisies, leurs spécificités et quantités respectives sont indiquées dans le tableau 1.

La silice Sunsil 130® est commercialisé par Sunjin Chemical.

Le polyméthacrylate de méthyle Jurymer MB1® est commercialisé par Nihon Junyaku et la silice Sunspère H-51® est commercialisé par Asahi Glass.

Le collant est apprécié selon le protocole suivant :

On maquille une éprouvette constituée de cheveux raides (60 cheveux de 15mm de longueur) en appliquant le produit selon 30 passages successifs avec une brosse. Après un séchage d'une heure, on frotte les cheveux maquillés par un mouvement d'aller et retour avec le doigt. Le collant est apprécié qualitativement selon le degré de cheveux collés de 1 (pas collé du tout) à 5 (très collés).

Les trois mascaras waterproof ainsi obtenus adhèrent bien sur les cils. Ils confèrent aux cils un maquillage lisse

et homogène, très séparant.

Exemple 17

5 [0152] On a préparé un mascara anhydre waterproof ayant la composition suivante :

| | | | |
|----|---|-----|--------|
| 10 | Cire collante (Kester Wax K 82 P® de la société Koster Keunen) | | 32 g |
| | Palmitate de dextrine (Rheoparl KL® de Chiba Flour) | | 5,3 g |
| | Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ® de CHIMEX) | | 2,2 g |
| | Polylaurate de vinyle (Mexomère PP® de CHIMEX) | | 0,75 g |
| | Stéarate de l'oligomère de l'acide 12-hydroxystéarique (SOLSPERSE 21000® de AVECIA) | | 0,1 g |
| | Silice | | 10 g |
| | Talc | | 0,84 g |
| 15 | Pigments | | 4,6 g |
| | Conservateurs | qs | |
| | Isododécane | qsp | 100 g |

20 [0153] Le mascara s'applique facilement sur les cils et permet d'obtenir un maquillage épais des cils et non collant : les cils sont bien séparés.

Exemple 18

25 [0154] On a préparé un mascara émulsion cire / eau ayant la composition suivante :

| | | | |
|----|--|-----|-------|
| 30 | Cire collante (Kester Wax K 82 P® de la société Koster Keunen) | | 25 g |
| | Cire candellila | | 3 g |
| | Palmitate de dextrine (Rheoparl KL® de Chiba Flour) | | 6 g |
| | acide stéarique | | 5,8 g |
| | amino-2 methyl-2 propanediol 1,3 | | 0,5 g |
| | triethanolamine | | 2,4 g |
| | hydroxyethylcellulose | | 0,9 g |
| 35 | Silice | | 5 g |
| | Pigments | | 5,5 g |
| | Conservateurs | qs | |
| | Eau | qsp | 100 g |

40 [0155] Le mascara s'applique très facilement sur les cils et permet d'obtenir un dépôt homogène, chargeant et séparant.

45

50

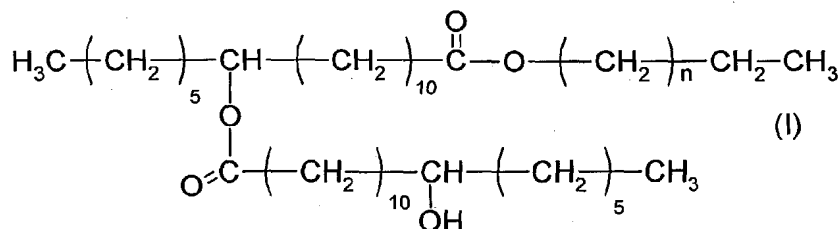
55

Tableau 1

| Exemple (Formule) | Nom commercial | Nature chimique | Masse (g) | Taille de la charge μm | Surface spécifique m^2/g | Collant après frottement sur épreuves |
|----------------------|--------------------|-------------------------------|-----------|---|---|--|
| N° 1 | Sunsil 130® | Silice creuse et sphérique | 15 | 6 – 9 | 200 – 260 | 1 |
| N° 2 | Jurymer MB1® | polyméthacrylate de méthyle | 15 | 8-15 | 300 | 2 |
| N° 3 | Sunsphère® H-51 | Microsphères de silice creuse | 15 | 5 | 770 | 1 |

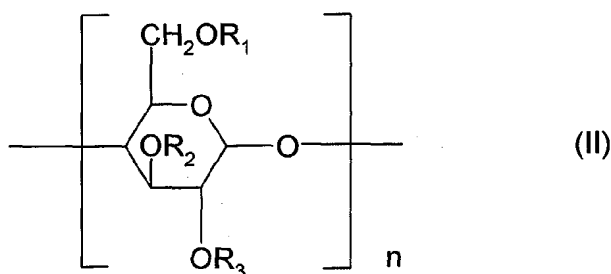
Revendications

1. Composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une première cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.
2. Composition de soin ou de maquillage des yeux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une première cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.
3. Composition selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** la première cire a un collant allant de 0,7 N.s à 30 N.s.
4. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée par le fait que** la première cire a un collant supérieur ou égal à 1 N.s, de préférence allant de 1 N.s à 20 N.s.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la première cire a un collant supérieur ou égal à 2 N.s, de préférence allant de 2 N.s. à 10 N.s.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la première cire a une dureté allant de 0,01 à 3,5 MPa.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la première cire a une dureté allant de 0,05 MPa à 3 MPa, et de préférence allant de 0,1 MPa à 2,5 MPa.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la première cire est un (hydroxystéaroyloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la première cire est présente en une teneur allant de 0,5 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 40 % en poids.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la première cire est présente en une teneur supérieure à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence supérieure à 27% en poids, mieux supérieure à 28% en poids, et plus préférentiellement supérieure à 30 % en poids.
11. Composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un (hydroxystéaroyloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀.
12. Composition selon la revendication précédente, **caractérisé par le fait que** l'(hydroxystéaroyloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀ est présent en une teneur allant de 0,5 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 40 % en poids.
13. Composition selon la revendication 8 ou 11 à 12, **caractérisé par le fait que** l'(hydroxystéaroyloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀ répond à la formule (I) suivante :



dans laquelle n est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (I).

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle** comprend une deuxième cire ayant une dureté supérieure ou égale à 6 MPa.
15. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** la deuxième cire a une dureté allant de 6 MPa à 30 MPa, de préférence allant de 7 MPa à 25 MPa, préférentiellement allant de 8 MPa à 25 MPa, mieux allant de 9 à 20 MPa et encore mieux allant de 10 MPa à 20 MPa.
16. Composition selon la revendication 14 ou 15, **caractérisée par le fait que** la deuxième cire est choisie parmi la cire de carnauba, les cires de polyéthylène, la cire de Candelilla, l'huile de jojoba hydrogénée, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique.
17. Composition selon l'une des revendications 14 à 16, **caractérisée par le fait que** la deuxième cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 2 % à 10 % en poids.
18. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un composé choisi parmi un ester de dextrine et d'acide(s) gras et/ou une charge possédant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 100 m²/g.
19. Composition selon la revendication 18, **caractérisée en ce que** l'ester de dextrine et d'acide(s) gras répond à la formule (II) :



dans laquelle :

n est un entier allant de 3 à 200, notamment allant de 20 à 150, et en particulier allant de 25 à 50, les radicaux R₁, R₂ et R₃, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupement acyle (R-CO-) dans lequel le radical R est un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, possédant de 5 à 29 atomes de carbone sous réserve qu'au moins un desdits radicaux R₁, R₂ ou R₃ est différent de l'hydrogène.

20. Composition selon la revendication 19, **caractérisée en ce qu'au moins deux** desdits radicaux R₁, R₂ ou R₃ sont identiques et différents de l'hydrogène.
21. Composition selon la revendication 19 ou 20, **caractérisée en ce que** l'ester de dextrine et d'acide gras a un degré de substitution inférieur ou égal à 2,5 sur la base d'une unité glucose, notamment variant de 1,5 à 2,5, et en particulier de 2 à 2,5.
22. Composition selon la revendication 19 ou 20, **caractérisée en ce que** n varie de 25 à 50 et notamment est égal à 38 dans la formule (II).
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 22, **caractérisée en ce que** le groupement acyle est choisi parmi les radicaux caprylyle, caproyle, lauroyle, myristyle, palmityle, stéaryle, eicosanyle, docosanyle, isovaléryle, éthyl-2 butyryle, éthylméthylacétyle, isoheptanyle, éthyl-2 hexanyle, isononanyle, isodécanyle, isotridécanyle, isomyristyle, isopalmityle, isostéaryle, isohexanyle, décényle, dodécényle, tétradécényle, myristyle, hexadécényle, palmitoléyle, oléyle, élaïdyle, eicosényle, sorbyle, linoléyle, linolényle, punicyle, arachidonyle, stéaroléyle, et leurs mélanges.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, **caractérisée en ce que** l'ester de dextrine et d'acide(s) gras comprend au moins le palmitate de dextrine.
- 5 25. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, **caractérisée en ce que** le poids moléculaire moyen en poids de l'ester de dextrine et d'acide(s) gras varie de 10 000 à 150 000, notamment de 12 000 à 100 000, voire de 15 000 à 80 000.
- 10 26. Composition selon l'une quelconque des 19 à 25, **caractérisée en ce que** ledit ester de dextrine et d'acide(s) gras est présent à une quantité allant de 0,1 à 20 %, en particulier de 0,5 à 15 % en poids et notamment de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 27. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 26, **caractérisée en ce que** l'ester de dextrine et d'acide(s) gras et la cire collante sont présents à une teneur telle que le rapport pondéral de la première cire par rapport audit ester varie de 350 à 0,1, en particulier de 100 à 0,5, notamment de 50 à 1, voire de 15 à 2.
- 20 28. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 27, **caractérisée en ce que** l'ester de dextrine et d'acide(s) gras et l'(hydroxystearoyloxy)stéarate d'alkyle sont présents en une teneur telle que le rapport pondéral de la première cire par rapport audit ester varie de 350 à 0,1, en particulier de 100 à 0,5, notamment de 50 à 1, voire de 15 à 2.
- 25 29. Composition selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins une charge possédant une surface spécifique variant de 100 à 5000 m²/g notamment de 150 à 1000 m²/g, et en particulier de 200 à 800 m²/g.
- 30 30. Composition selon la revendication 18 ou 29, **caractérisée en ce que** la charge à surface spécifique est choisie parmi les charges organiques, minérales, et leurs mélanges.
31. Composition selon la revendication 30, **caractérisée en ce que** la charge à surface spécifique organique est choisie parmi les cires de polyoléfinés et notamment les cires de polyéthylène et les charges polymériques du type polyméthylméthacrylate ou polytétrafluoroéthylène.
- 35 32. Composition selon la revendication 30, **caractérisée en ce que** la charge à surface spécifique minérale est choisie parmi les silices, les alumines, les silicates, et les aluminosilicates.
- 40 33. Composition selon la revendication 18 ou l'une des revendications 29 à 32, **caractérisée en ce que** les particules composant la charge ont une taille moyenne variant de 0,01 à 100 µm, notamment de 0,1 à 50 µm et en particulier de 1 à 20 µm.
- 45 34. Composition selon la revendication 18 ou l'une des revendications 29 à 33, **caractérisée en ce que** les particules composant la charge à surface spécifique sont creuses.
- 50 35. Composition selon la revendication 18 ou l'une des revendications 29 à 34, **caractérisée en ce que** les particules composant la charge à surface spécifique sont des microsphères de silice creuse.
- 55 36. Composition selon la revendication 18 ou l'une des revendications 29 à 35, **caractérisée en ce que** le rapport pondéral de la première cire par rapport à la charge à surface spécifique varie de 350 à 0,1, notamment de 100 à 0,5, et en particulier de 50 à 0,8 et mieux de 30 à 1.
37. Composition selon la revendication 18 ou l'une des revendications 29 à 36, **caractérisée en ce qu'elle** contient de 0,1 à 25 % de charge à surface spécifique, notamment de 0,5 à 20 %, et en particulier de 1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.
38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle** comprend une phase aqueuse.
39. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle** comprend une phase aqueuse formée d'eau ou d'un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.

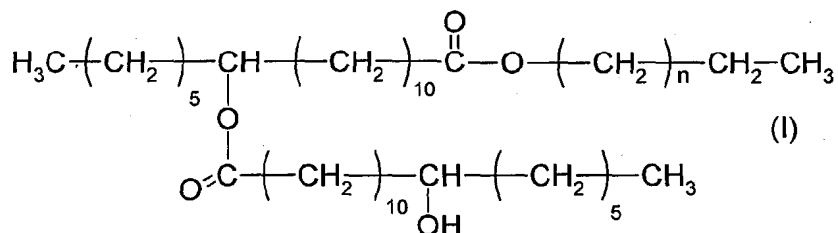
40. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** le solvant organique miscible à l'eau est choisi parmi les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄.
- 5 41. Composition selon l'une des revendications 39 ou 40, **caractérisée par le fait que** la phase aqueuse est présente en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 80 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 60 % en poids.
- 10 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle** comprend une huile volatile.
43. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** l'huile volatile est choisies parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées, ou leurs mélanges.
- 15 44. Composition selon l'une des revendications 42 ou 43, **caractérisée par le fait que** l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 65 % en poids.
- 20 45. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle** comprend une huile non volatile.
- 25 46. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** l'huile non volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, de préférence de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,1 % à 10 % en poids.
47. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle** comprend un polymère filmogène.
- 30 48. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** le polymère filmogène est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 40 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 30 % en poids.
- 35 49. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'il** comprend une cire additionnelle.
- 50 50. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** la cire additionnelle est présente dans le composition en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.
- 40 51. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'il** comprend un tensioactif.
- 45 52. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'il** comprend un additif choisi parmi les matières colorantes, les antioxydants, les charges, les corps gras pâteux, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les vitamines, les agents de coalescence, les plastifiants, et leurs mélanges.
- 50 53. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la composition ne contient pas de filtre UV.
- 55 54. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 53, **caractérise par le fait qu'elle** est un mascara.
- 55 55. Composition selon l'une des revendications 2 à 53, **caractérisée par le fait qu'elle** est un eye liner.
56. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'un composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 54.
57. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des yeux comprenant l'application sur le contour

de l'oeil, le bord inférieur ou supérieur de l'oeil ou la paupière, d'une composition selon l'une des revendications 2 à 53 ou 55.

58. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 54 pour obtenir un maquillage des fibres kératiniques rapide et/ou homogène et/ou lisse et/ou épais et/ou une bonne séparation des fibres kératiniques maquillées.

59. Utilisation d'une cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa, dans une composition de mascara, pour obtenir un maquillage des cils homogène et/ou lisse et/ou épais et/ou obtenir un mascara stable et/ou une bonne séparation des cils maquillés.

60. Utilisation selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** la cire est un (hydroxystéaroyloxy) stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀ répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle n est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (I).

61. Ensemble (1) de conditionnement et d'application d'un produit de revêtement des fibres kératiniques comprenant :

- i) un récipient (2) contenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 54, et
- ii) des moyens (12), notamment sous forme d'une brosse torsadée ou d'un peigne, pour l'application de la composition sur les fibres.

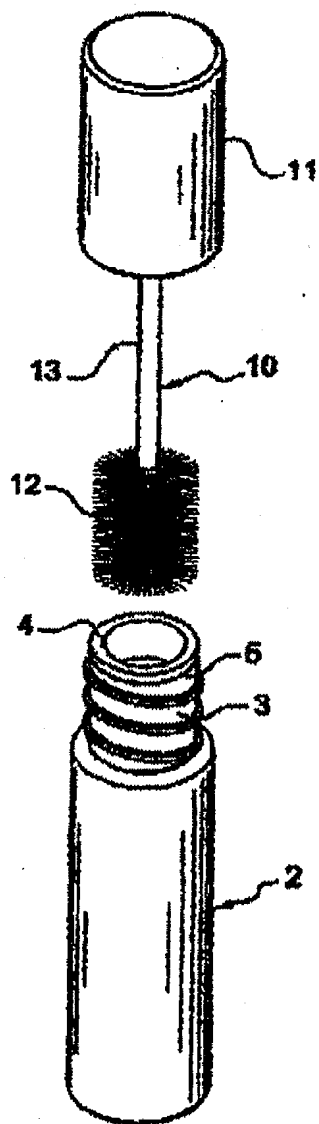


FIG. 1

1



Office européen
des brevets

RAPPORT PARTIEL DE RECHERCHE EUROPEENNE

qui selon la règle 45 de la Convention sur le brevet
européen est considéré, aux fins de la procédure ultérieure,
comme le rapport de la recherche européenne

Numéro de la demande

EP 03 29 2109

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|--|--|-----------------------------------|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7) |
| X | US 5 783 176 A (U. MEIRING ET AL.) 21 juillet 1998 (1998-07-21) * colonne 4, ligne 64 - colonne 5, ligne 5; revendications 1-11; exemple 1 * | 1-61 | A61K7/02 |
| A | DE 197 51 221 A (BEIERSDORF) 20 mai 1999 (1999-05-20) * page 2, ligne 56 - page 3, ligne 2; revendications 1,2 * | 1-61 | |
| A | EP 0 987 002 A (BEIERSDORF) 22 mars 2000 (2000-03-22) * page 6, ligne 17 - ligne 43; revendication 1; exemple 6 * | 1-61 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) |
| | | | A61K |
| RECHERCHE INCOMPLETE | | | |
| <p>La division de la recherche estime que la présente demande de brevet, ou une ou plusieurs revendications, ne sont pas conformes aux dispositions de la CBE au point qu'une recherche significative sur l'état de la technique ne peut être effectuée, ou seulement partiellement, au regard de ces revendications.</p> <p>Revendications ayant fait l'objet d'une recherche complète:</p> <p>Revendications ayant fait l'objet d'une recherche incomplète:</p> <p>Revendications n'ayant pas fait l'objet d'une recherche:</p> <p>Raison pour la limitation de la recherche:</p> <p>voir feuille supplémentaire C</p> | | | |
| Lieu de la recherche | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| La Haye | | 12 mars 2004 | Willekens, G |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

EPO FORM 1503 03 82 (P04C08)



Office européen
des brevets

RECHERCHE INCOMPLETE
FEUILLE SUPPLEMENTAIRE C

Numéro de la demande
EP 03 29 2109

Revendications ayant fait l'objet de recherches complètes:
8,11-13,60

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:
1-7,9,10,14-59,61

Raison pour la limitation de la recherche:

Les revendications 1-7, 9, 10,14-59,61 présentes ont trait à un produit défini (entre autres) au moyen des paramètres suivants :

P1 : un "collant" supérieur ou égal à 0,7 N.s et P2 : une "dureté" inférieure ou égale à 3,5 MPa.

L'utilisation de ces paramètres est considérée , dans le présent contexte, comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 84, CBE. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux compositions de maquillage comprenant des cires décrites par les revendications 8, 11-13, 60.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 03 29 2109

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-03-2004

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|----|---|------------------------|
| US 5783176 | A | 21-07-1998 | DE | 19541968 A1 | 15-05-1997 |
| | | | AT | 218849 T | 15-06-2002 |
| | | | DE | 59609331 D1 | 18-07-2002 |
| | | | EP | 0775481 A1 | 28-05-1997 |
| | | | JP | 9132511 A | 20-05-1997 |
| ----- | | | | | |
| DE 19751221 | A | 20-05-1999 | DE | 19751221 A1 | 20-05-1999 |
| | | | EP | 0922447 A2 | 16-06-1999 |
| ----- | | | | | |
| EP 0987002 | A | 22-03-2000 | DE | 19842730 A1 | 23-03-2000 |
| | | | EP | 0987002 A2 | 22-03-2000 |
| | | | JP | 2000095638 A | 04-04-2000 |
| | | | US | 2002127257 A1 | 12-09-2002 |
| | | | US | 2002054890 A1 | 09-05-2002 |
| ----- | | | | | |

EPC FORM P01B0

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82